



Biopohjaiset UV-suojaavat materiaalit

Milla Huusko
Kandidaatintutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2021

Sisällys

1. JOHDANTO	3
2. UV-SÄTEILY	4
2.1. UV-säteilyn lähteet ja ominaisuudet	4
2.2. UV-säteilyn terveysvaikutukset	5
2.3. UV-säteilyn vaikutus materiaaleihin.....	7
3. BIOPOHJAISET UV-SUOJAAVAT POLYMEERIT	9
3.1. Furaanipohjainen synteettinen biopolymeeri: polyetyleenibifuranoaatti (PEBF)	10
3.2. Furaanipohjainen synteettinen biopolymeeri: (PBF _x Bf _y).....	13
4. BIOPOHJAISET UV-SUOJAAVAT TÄYTEAINEET	16
4.1. Selluloosananokideyhdisteet	16
4.1.1. PABA-nanoselluloosa ja polyvinyylialkoholi.....	17
4.1.2. AgNPs-nanoselluloosa ja polyvinyylialkoholi.....	18
4.1.3. Nanoselluloosa ja ligniini.....	20
4.2. Synteettinen ja biopohjainen melaniini	22
4.3. Epäorgaaniset UV-absorboijat	24
4.4. Ligniini UV-absorboijana	25
4.4.1. Polyvinyylikloridi ja ligniinioligomeeri.....	25
4.4.2. Polyvinyylialkoholi ja bioöljy ligniinistä.....	27
4.4.3. Polyvinyylialkoholi ja ligniinisulfaattihappo	27
4.4.4. Polyvinyylialkoholi, ligniinisulfaattihappo ja tanniinihappo	28
5. YHTEENVETO	30
6. KIRJALLISUUSVIITTEET	31

1. JOHDANTO

Ultraviolettisäteily (UV) on korkeaenergistä elektromagneettista säteilyä, jolla on kyky rikkoa kemiallisia sidoksia. UV-säteily voi suuren energiansa avulla aiheuttaa polymeerimateriaalien, kuten muovien ja maalien rappeutumista vaikuttaen niiden ominaisuuksiin. Ihmisille UV-säteily on haitallista, koska se voi vahingoittaa DNA-molekyyliä johtaen jopa vakaviin sairauksiin, kuten syöpään. Toisaalta UV-säteilyn suurta energiaa voidaan hyödyntää moniin sovelluksiin, kuten esimerkiksi desinfiointiin ja sterilointiin. UV-suojaavat materiaalit ovat siis tarpeellisia niin tieteellisiin kuin teollisiin tarpeisiin sekä ihmisten päivittäiseen käyttöön.¹

Monet nykyään käytetyt polymeerit eivät kykene suojaamaan UV-säteilyltä, jolloin UV-säteilyn rikkomat sidokset vaikuttavat materiaalin ominaisuuksiin. Useimmiten polymeereille saadaan luotua UV-suoja lisäämällä niihin jokin UV-absorboijana toimiva täyteaine. UV-absorboijina voidaan käyttää sekä orgaanisia että epäorgaanisia yhdisteitä. Yleisimmin käytettyjä UV-absorboijia ovat epäorgaaniset metallioksidinapartikkelit, kuten esimerkiksi titaanidioksidi (TiO_2) ja sinkkioksidi (ZnO).² Niiden UV-säteilyltä suojaava vaikutus perustuu pääosin UV-säteilyn heijastumiseen ja sirontaan.¹ Epäorgaanisilla nanopartikkeleilla on kuitenkin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia ja ne voivat heikentää polymeerimatriisia. Jotkut epäorgaaniset nanopartikkelit voivat vaikuttaa myös heikentävästi polymeerin läpinäkyvyyteen näkyvän valon aallonpituusalueella, mikä on haitaksi monissa sovelluksissa.²

Biopohjaisten vaihtoehtojen etsiminen fossiilipohjaisille polymeereille on tärkeää, koska muovin kulutus on maailmanlaajuisesti hyvin suurta. Muovin tuotanto on kasvanut vuodesta 1950 saakka ja erityisesti viime vuosikymmeninä, kun muovi on parempien ominaisuuksiensa ansiosta korvannut osittain monia muita pakkausmateriaaleja, kuten paperin ja pahvin. Esimerkiksi vuosina 2002–2014 muovin tuotanto kasvoi 204 miljoonasta tonnista 311 miljoonaan tonniin. Vuona 2019 julkaistun tutkimuksen mukaan arvioitiin, että vuona 2020 muovia tuotettaisiin 500 miljoonaa tonnia, mikä on 900 % enemmän kuin vuona 1980.³ Tässä tutkielmassa esitellään erilaisia biopohjaisia vaihtoehtoja fossiilipohjaisille polymeereille ja perehdytään niiden UV-suojaviin ominaisuuksiin. Tutkielmassa on

keskitytty näistä biopohjaisista yhdisteistä valmistettuihin polymeerisiin UV-suojaviiniin systeemeihin.

2. UV-SÄTEILY

2.1. UV-säteilyn lähteet ja ominaisuudet

Ultraviolettisäteily (UV) on ihmissilmälle näkymätöntä elektromagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on 100–400 nm. UV-säteily jaetaan kolmeen eri luokkaan sen aallonpituuden mukaan: UVA (320–400 nm), UVB (290–320 nm) ja UVC (100–290 nm). Terveydelle haitallisimpia ovat lyhytaaltoisimmat UV-säteilyn lajit. Maapallon ilmakehän otsonikerros suodattaa lyhytaaltoisimman UVC-säteilyn, mutta UVA- ja UVB-säteilyt pääsevät maan pinnalle asti.⁴ Suurin osa UV-säteilystä on peräisin auringosta, mutta sitä syntyy myös valaisimista ja esimerkiksi UV-lampuista. UV-säteily pystyy tunkeutumaan biologiseen kudokseen jopa usean mikrometrin syvyyteen ja siksi se on erityisen haitallista ihmisille ja eliöille.⁵ UV-fotonin absorboituminen on nopea prosessi, jossa fotonin energia saa aikaan valenssielektronin siirtymisen korkeammalle energiatasolle. Syntynyt varaus purkautuu välittömästi vapauttaen energiaa ja palauttaen elektronin takaisin alemmalle energiatasolle.

Ultraviolettisäteilyllä on monia hyödyllisiä käyttökohteita ja sitä voidaan tuottaa esimerkiksi mustavalolampuilla, jotka ovat UVA-säteilyä ja violettia valoa lähettäviä loisteputkia. Mustavalolampuilla voidaan saada tietyt materiaalit loistamaan pimeässä fluoresenssin ja fosforesenssin vaikutuksesta. Mustavalolamppuja voidaan käyttää esimerkiksi erikoisefektien luomiseen, setelien aitouden varmistamiseen ja karpäsloukkuihin. Ultraviolettisäteilyä käytetään lääketieteessä instrumenttien desinfiointiin, koska erityisesti korkean energian omaava UVC-säteily pystyy tappamaan bakteereja. Myös erilaisten vesien puhdistaminen onnistuu UV-säteilyn avulla. Hammaslääketieteessä UV-säteilyä käytetään esimerkiksi hammaspaikkamateriaalien kovettamiseen.

Otsonikerros on maan ilmakehään kuuluva osa, joka sijaitsee noin 15–30 kilometrin korkeudessa. Otsonikerrokseen on kertynyt suurin osa ilmakehän otsonista, jonka kemiallinen kaava on O₃. Otsonikerros suojelee maapalloa liialliselta UV-säteilyltä absorboimalla itseensä UV-säteilyn lyhytaaltoisimman osan eli UVC-säteilyn.

Viimeisten vuosikymmenten aikana kuluttaminen ja saasteiden tuottaminen ihmisten toimesta on kasvanut huimasti. Ilmakehään syntyy jatkuvasti lisää kasvihuonekaasuina tunnettuja yhdisteitä, jotka lämmittävät ilmakehää absorboimalla lämpösäteilyä. Yleisimpiä kasvihuonekaasuja ovat: hiilidioksidi, hiilimonoksidi, rikkidioksidi, typen oksidit ja pienhiukkaset. Eräitä voimakkaita kasvihuonekaasuja ovat halogenoituihin hiilivetyihin kuuluvat klooria sisältävät CFC-kaasut eli freonit, joita käytetään muun muassa kylmälaitteissa. Halogenoitujen hiilivetyjen molekyyli rakenne muistuttaa kevyitä hiilivetyjä, mutta niiden vetyatomit on korvattu fluorilla ja/tai kloorilla joko osittain tai kokonaan. Ilmakehää lämmittävän vaikutuksen lisäksi freoneilla on kyky tuhota auringon UV-säteilyltä suojaavaa otsonikerrosta.⁶

Otsonikerroksen heikentyminen on huolestuttavaa, koska maan pinnalle saapuu yhä enemmän UV-säteilyä, jolla on haitallisia vaikutuksia ihmisiin, eliöihin, kasveihin ja materiaaleihin. Esimerkiksi 1 % alenema otsonin määrässä johtaa jopa 3 % nousuun joidenkin ihosyöpien osalta. Vaikka UV-säteily ja otsonin määrä ovat voimakkaasti riippuvaisia toisistaan UV-säteilyn voimakkuuteen vaikuttavat myös sijainti maapallolla, joka yhdessä vuorokauden ajan kanssa vaikuttaa kulmaan, jossa auringon valo saapuu maan pinnalle. Muita vaikuttavia seikkoja ovat esimerkiksi pilvien määrä, ja pinnan albedo eli kappaleen kyky heijastaa siihen osuvaa säteilyä. Vuona 1999 tehdyssä tutkimuksessa Lauderissa, Uudessa Seelannissa, vertailtiin mitattua UV-säteilyn määrää ja teoreettista UV-säteilyn määrää, joka oli laskettu otsonin määrän avulla. Kyseinen tutkimus vahvisti hypoteesin siitä, että otsonin määrä ilmakehässä väheni, kun otsonille haitallisten aineiden määrä kasvoi.⁷

2.2. UV-säteilyn terveysvaikutukset

UV-säteilyllä on monia haitallisia, mutta myös joitakin hyödyllisiä vaikutuksia ihmisten terveyteen. Kuumana kesäpäivänä suojaamaton iho alkaa punoittaa hyvinkin nopeasti, mikä johtuu pääosin UVB-säteilyn tunkeutumisesta ihoon. Pitkäaaltoisempi UVA-säteily ei ole yhtä polttavaa, mutta se tunkeutuu syvemmälle ihoon. Vaikka UV-säteily on pääosin haitallista ihmiselle, se osallistuu terveyden kannalta tärkeään D3-vitamiinin

muodostukseen. UV-säteilyä voidaan myös käyttää monien ihosairauksien hoitoon, joiden teho perustuu säteilyn tulehdusta hillitsevään vaikutukseen. Toisaalta UV-säteily voi myös pahentaa joitakin ihosairauksia.⁸

UV-säteilyn polttamalla iholla tapahtuu DNA-vaurioita, jotka lisäävät kaikkien isosyöpien riskiä. UV-säteilyn absorboituessa DNA:han, tyypimäkseen syntyy paikallinen virittynyt singlettitila. Virittynyt tila voi osallistua fotokemialliseen [2+2] sykloadditioon, jossa DNA:n virittynyt osa yhdistyy virittymättömään osaan ja ne muodostavat yhdessä dimeerin, joka koostuu kahdesta identtisestä molekyylistä. Tämä reaktio ei tuota suuria muutoksia kierteisen konformaation omaavaan DNA-molekyyliin, mutta muutokset rakenteessa voivat aikanaan johtaa DNA:n mutaatioon.⁹

UV-säteilyn haitallisia terveysvaikutuksia voidaan yrittää vähentää peittävällä vaateuksella sekä käyttämällä tarpeeksi suuren suojakertoimen omaavaa aurinkorasvaa. Nykyaikaiset aurinkorasvat sisältävät tyypillisesti seoksen erilaisia UV-absorboijia, joihin voivat toimia sekä orgaaniset että epäorgaaniset partikkelit. UV-absorboijien tehtävänä on minimoida iholle saapuva UVA- ja UVB-altistus ja näin pienentää syövän ja muiden epätoivottujen vaikutusten riskiä. Yleisimmin käytettyjä epäorgaanisia suoja-aineita aurinkorasvoissa ovat titaanidioksidi (TiO_2) ja sinkkioksidi (ZnO), jotka vaimentavat hyvin selektiivisesti UV-säteilyn. Sinkkioksidi ja titaanidioksidi ovat kolloidisesti stabiileja eli ne dispergoituvat hyvin aurinkorasvan muihin komponentteihin ja näin parantavat aurinkorasvan koostumusta. Tällöin iholle levitettäessä rasvasta ei jää näkyvää valkoista kerrosta.¹⁰

Uusimpien tutkimusten mukaan sinkkioksidi ja titaanidioksidi eivät kuitenkaan ole parhaita mahdollisia täyteaineita aurinkorasvoihin, koska ne ovat hyvin fotokatalyyttisiä. Fotokatalyytiksi kutsutaan ainetta, joka toimii katalyyttinä valon vaikutuksesta. Sinkkioksidia voidaan pitää jopa solumyrkkinä, koska se muodostaa vapaita radikaaleja ja edesauttaa oksidatiivisen stressin syntymistä. Oksidatiivinen stressi on tila, jossa elimistön vapaiden radikaalien ja antioksidanttien suhde on epätasapainossa. Sinkkioksidipartikkelit voivat saavuttaa minkä tahansa kudoksen tai elimen ja vaarantavat näin ihmisen terveyden.¹⁰ Titaanidioksidilla ei ole havaittu samanlaisia solumyrkyn kaltaisia ominaisuuksia kuin sinkkioksidilla, mutta se luokitellaan silti karsinogeeniksi, koska se vaikuttaa

mitokondrioiden aktiivisuuteen ihmisen soluissa ja eläinkokeissa sen on todettu kasvattavan riskiä kasvainten syntymiseen.^{10,11} Mitokondriot osallistuvat soluissa energian tuottoon vapauttamalla ravintoaineisiin sidotun kemiallisen energian solun käyttämään muotoon.¹⁰

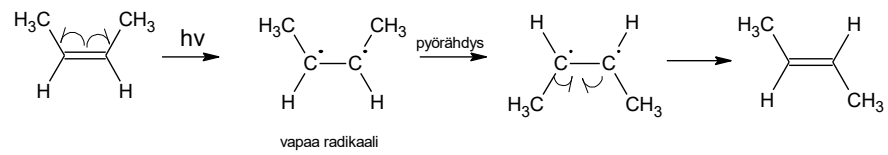
2.3. UV-säteilyn vaikutus materiaaleihin

UV-säteily vaikuttaa useimpiin materiaaleihin haitallisesti. Varsinkin ulkona säilytettävät tavarat ja materiaalit ovat alttiita UV-säteilylle. UV-säteilyn vaikutuksesta materiaalin molekyyliarakenteet alkavat hajota, mikä aiheuttaa sekä kemiallisia että fysikaalisia muutoksia. UV-säteily heikentää sekä luonnollisia että synteettisiä polymeerejä saaden aikaan esimerkiksi värien haalistumista sekä lujuuden ja joustavuuden heikkenemistä, jolloin materiaali voi hajota tai murtua. Esimerkiksi kesällä voi havaita muovisten ulkokalusteiden ja muiden materiaalien haalistuvan ja muuttuvan hauraiksi.¹²

Fotodissosiaatiossa molekyyli hajoaa kahdeksi fragmentiksi UV-säteilyn vaikutuksesta. UV-säteily voi muuttaa elektronien jakaumaa atomissa, jolloin molekyyliä koossapitävät voimat muuttuvat hylkiviksi. Fotodissosiaatiossa molekyyli virittyy absorboituneen fotonin vaikutuksesta ja virittyneessä tilassa jotkin kemialliset sidokset katkeavat. Fotonin absorptio aiheuttaa siis molekyylin jakautumisen kahdeksi fragmentiksi. Muodostuneet fragmentit ovat reaktiivisia radikaaleja, joilla molemmilla on elektroneja puolikkaan sidoksen muodostamiseen. Reaktiossa 1 on esitetty hapen hajoaminen kahdeksi yhdenarvoiseksi happiradikaaliksi.



Fotoisomerisaatiossa fotonin absorptio voi saada aikaan molekyylin muodon muuttumisen eri isomeerien välillä. Molekyyli voi vaihtaa muotoaan esimerkiksi *cis*- ja *trans*-muodon välillä. UV-säteilyn fotonin voi antaa molekyylille energiaa niin, että sen sisältämä π -sidoksensa katkeaa ja muodostuu vapaa radikaali. Tällöin molekyylin osien on mahdollista pyörähtää σ -sidoksensa ympäri. Tämä siirtymätila on energisesti erittäin epästabiili ja molekyyli pyrkii muodostamaan π -sidoksen uudestaan, jolloin molekyylin muoto lukittuu. Kaaviossa 1 on esitetty yksinkertaisen hiilivedyn, 2-buteenin, fotoisomerisaation vaiheet.^{13,14}

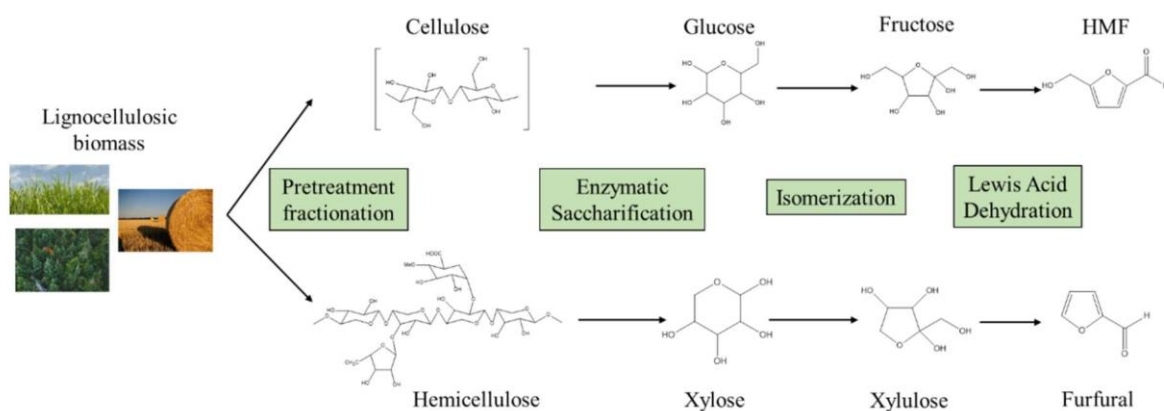


Kaavio 1. 2-buteenin fotoisomerisaatio

3. BIOPOHJAISET UV-SUOJAAVAT POLYMEERIT

Biomassan käyttö kemikaalien raaka-aineena fossiilipohjaisten raaka-aineiden sijaan on yksi tärkeimmistä kestävä kemian tavoitteista. Kaksi tärkeintä kasvipohjaista biomassalähteistä saatavaa raaka-ainetta ovat selluloosa ja hemiselluloosa, jotka ovat luonnossa esiintyviä polymeerejä. Niitä esiintyy lähes kaikkien maapallolla kasvavien kasvien solurakenteissa. Biopohjaisia UV-suojaavia materiaaleja voidaan käyttää monissa eri sovelluksissa, kuten esimerkiksi pakkausmuoveissa sellaisille tuotteille, jotka ovat herkkiä UV-säteilylle. Myös orgaaniset aurinkopaneelit hyötyvät UV-suojasta, koska niiden tehokkuus säilyy kauemmin käytettäessä UV-suojaa.

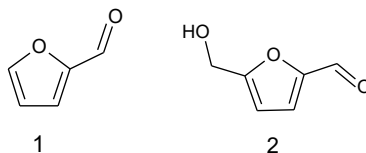
Furaaneja voidaan valmistaa helposti selluloosasta ja hemiselluloosasta depolymeroinnin ja dehydraation avulla.¹⁵ Kaaviossa 2 esitetään kahden furaaniyhdisteen valmistaminen biomassasta. Esikäsittelyn tarkoituksena on vaikuttaa biomassan jäykkään rakenteeseen ja kemialliseen koostumukseen niin, että furaanien valmistus olisi mahdollisimman tehokasta. Depolymeroinnissa voidaan käyttää entsyymejä tai erilaisia kemikaaleja kuten happoja tai ionisia nesteitä. Monomeerien isomerisaatioon voidaan käyttää myös entsyymejä, jonka jälkeen ne voivat reagoida furaaneiksi dehydratoitumalla Lewis-hapon läsnä ollessa.¹⁶



Kaavio 2. Furaanien valmistus biomassasta

Yksinkertaiset furaanit ovat useimmiten viiden tai kuuden hiilen monosakkaridien johdannaisia ja kaksi tunnetuinta furaaniyhdistettä ovat furfuraali (1) ja 5-hydroksimetyylifurfuraali (HMF) (2). Näiden kahden yhdisteen useat johdannaiset ovat

hyvin käyttökelpoisia uusiutuvan kemian sovelluksissa kuten esimerkiksi polttoaineissa. Biopohjaisuuden ja lukemattomien mahdollisten käyttökohteiden takia tutkijat ympäri maailmaa ovat kiinnostuneita polymeerien valmistuksesta furaaniyhdisteistä. Furaaneja onkin tutkittu potentiaalisina lähtöaineina biopohjaisten polymeerien rakennusosiksi niin kerta- kuin kestopolymeereihin.¹⁷ Kuvassa 1 on esitetty furfuraalin ja 5-hydroksimetyylifurfuraalin kemialliset rakenteet.



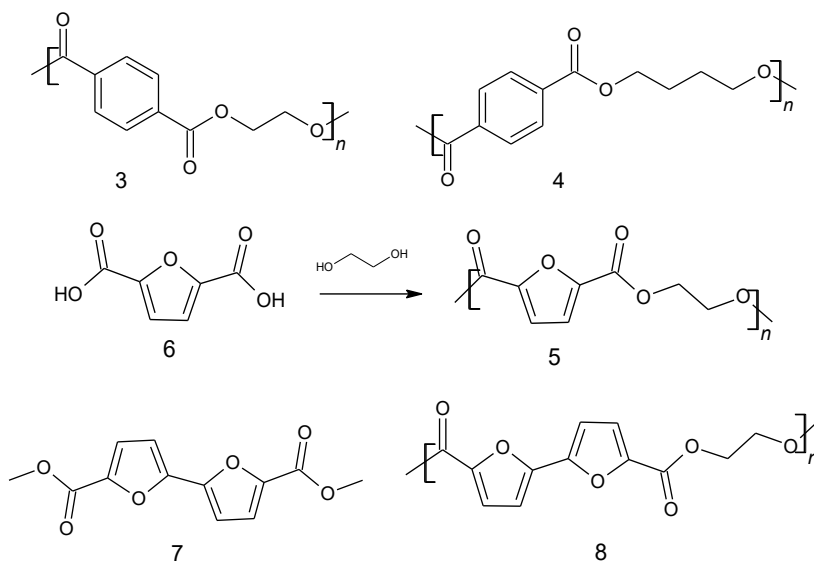
Kuva 1. Furfuraali (1) ja 5-hydroksimetyylifurfuraali (HMF) (2)

Eri yhdisteillä on erilaiset absorptio-ominaisuudet, jotka johtuvat niiden rakenteista. Valmistettaessa polymeerejä, eräs haluttu ominaisuus on mahdollisimman pitkä konjugoitunut osa, koska yhdiste absorboi UV-säteilyä sitä paremmin, mitä konjugoidumpi sen rakenne on. Yhdisteen absorboidessa säteilyä tietyn aallonpituuden omaava säteily nostaa elektronin HOMO-orbitaalilta LUMO-orbitaalille. Mitä konjugoidumpi yhdiste on, sitä pienempi on ero näiden kahden orbitaalin välillä, jolloin yhdiste voi absorboida pidemmän aallonpituuden omaavaa sähkömagneettista säteilyä.¹⁴

3.1. Furaanipohjainen synteettinen biopolymeeri: polyetyleenibifuranoaatti (PEBF)

Polyetyleenitereftalaatti (PET) (3) on fossiilipohjainen erityisesti pakkausteollisuudessa käytetty muovi, josta valmistetaan esimerkiksi virvoitusjuomapulloja.¹⁷ Toinen yleisesti käytetty fossiilipohjainen polymeeri on esimerkiksi polybutyleenitereftalaatti (PBT) (4), jota käytetään muun muassa valettujen muoviesineiden valmistuksessa, jossa PBT:lle tyypillisestä nopeasta kiteytymisestä on hyötyä.¹⁵ Muita fossiilipohjaisia polymeerejä ovat esimerkiksi naftaleenipohjaiset polyesterit polyetyleeninaftalaatti (PEN) ja polybutyleeninaftalaatti (PBN), joilla on kyky absorboida UV-säteilyä suhteellisen

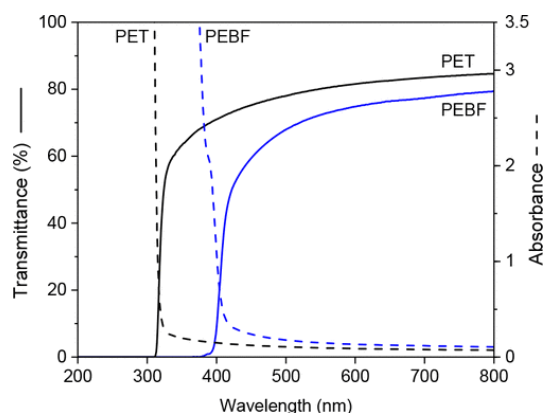
voimakkaasti. Eräänä potentiaalisena biopohjaisena vaihtoehtona PET-muoville pidetään polyetyleenifuranoaattia (PEF) (5). PEF valmistetaan furaanijohdannaisesta 2,5-furaanidikarboksylaattihaposta (FDCA) (6), etyleeniglykolin avulla. FDCA:ta voidaan valmistaa suoraan HMF:stä (2) hapettamalla. Toinen furaanijohdannainen on kymmenen hiilen 2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksylaatti (BFDCA) (7), jolla on jäykkä rakenne bisyklisen rakenteen vuoksi. PEF:llä on matalampi kaasupermeabiliteetti kuin PET:llä, eli se päästää vähemmän kaasuja lävitseen. Alhainen kaasupermeabiliteetti on tärkeä ominaisuus esimerkiksi pakkausmateriaaleilla, koska silloin materiaali pystyy suojaamaan pakkausten sisältöä paremmin ilman sisältämältä hapelta ja kosteudelta. Matalan kaasupermeabiliteetin arvellaan johtuvan furaanirenkaan kiertymisen estymisestä ja polaarista luonteesta.¹⁷ Kuvassa 2 on esitetty polyetyleenitereftalaatin (3), polybutyleenitereftalaatin (4), polyetyleenifuranoaatin (5), 2,5-furaanidikarboksyylihapon (6) ja dimetyyli-2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksylaatin (7) kemialliset rakenteet sekä seuraavassa kappaleessa esiteltävä polyetyleenibifuranoaatti (8).



Kuva 2. Polyetyleenitereftalaatti (3), polybutyleenitereftalaatti (4), polyetyleenifuranoaatti (5), 2,5-furaanidikarboksyylihappo (6), dimetyyli-2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksylaatti (7) ja polyetyleenibifuranoaatti (8)

Furaanipohjainen synteettinen biopolymeeri polyetyleenibifuranoaatti (PEBF) (8) on rakenteellisesti verrattavissa sekä PET- että PEF-polymeereihin. PEBF:llä on uniikki bifuraani-rakenne ja sen takia sillä on hyvät tekniset ominaisuudet, joihin kuuluvat muun muassa matala permeabiliteetti hapetta ja kosteutta vastaan sekä hyvä UV-säteilyltä suojaava vaikutus. Yleensä kun valmistetaan UV-säteilyltä suojaavia materiaaleja, tarvitaan erillisiä orgaanisia tai epäorgaanisia absorptioaineita, jotta saavutetaan tarpeeksi suuri suojaava vaikutus. Tutkimuksen kohteena olleesta PEBF:stä valmistettiin sulapuristuksella ohut filmi, joka pystyi suojaamaan UV-säteilyltä ilman erillisiä absorptioaineita. PEBF:llä havaittiin myös hyvät termiset ja mekaaniset ominaisuudet tulevaisuuden kehitystä ajatellen, kuten korkeat lasisiirtymän ja hajoamisen lämpötilat sekä korkea vetolujuus. PEF:n tavoin myös PEBF:llä oli matalampi kaasupermeabiliteetti kuin PET:llä.¹⁷

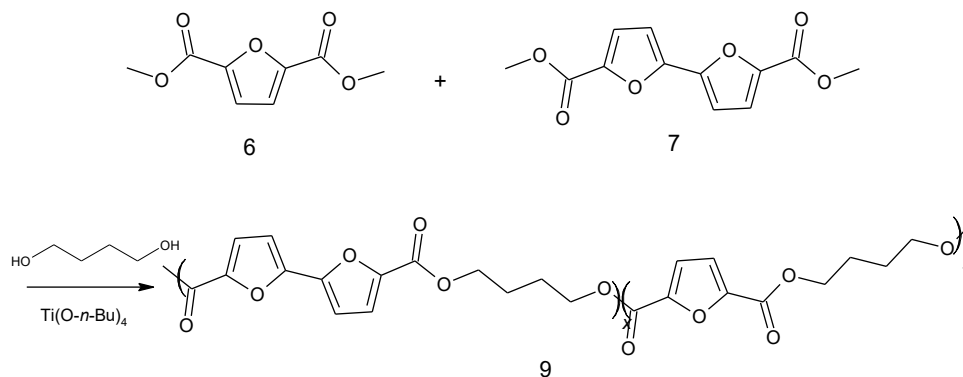
PEBF:n ja PET:n UV-säteilyltä suojaavia ominaisuuksia tutkittiin ja vertailtiin UV-vismittausten avulla, joiden tarkoituksena oli selvittää, millä aallonpituusalueella materiaali absorboi säteilyä tai päästi sen lävitseen. Molemmista materiaaleista valmistettiin ohuet filmit, joiden paksuus oli 25 μm . Mittausten perusteella PEBF:llä oli erinomainen kyky estää UV-säteilyä jopa UVA alueelle eli noin 400 nm asti. Tämä on tärkeä havainto, koska suurin osa maapallolle saapuvasta UV-säteilystä on UVA-säteilyä. Hyvä UV-suoja johtui PEBF:n konjugoituneesta bifuraanirakenteesta, jolla on hyvä kyky absorboida säteilyä. Vaikka PEBF:stä valmistettu filmikappale esti hyvin UV-säteilyn kulkemisen lävitseen, se päästi lävitseen 80 % näkyvästä valosta aallonpituusalueella 420–800 nm ja oli siksi läpinäkyvä. PEBF-filmin absorptiokäyrä jatkui kuitenkin hieman näkyvän valon aallonpituusalueelle, mikä antoi sille vaalean kellertävän värin. Koska PEBF:n valmistuksessa käytetty monomeeri absorboi hyvin UV-säteilyä, mutta ei juurikaan näkyvää valoa, värin voitiin päätellä johtuvan polymeerin synteessin aikana muodostuneista epäpuhtauksista. Synteessin aikana polymeeri altistui korkeille lämpötiloille, joiden tiedetään aiheuttavan värjäytymistä myös PET:lle ja PEF:lle. Korkeita lämpötiloja on kuitenkin vaikea välttää, koska PEBF:llä on korkea sulamispiste. Kuvassa 3 on esitetty PEBF:n ja PET:n UV-säteilyn absorptiokäyrä ja näkyvän valon läpäisykyky. Kuvaajasta nähdään, että PEBF suojaa UV-säteilyltä paljon paremmin kuin PET, mutta on hieman vähemmän läpinäkyvä.¹⁷



Kuva 3. PEBF ja PET UV-vis absorptio- ja transmittanssikäyrät

3.2. Furaanipohjainen synteettinen biopolymeeri: (PBF_xBf_y)

FDCA:sta (6) ja BFDCA:sta (7) valmistettiin kaksi puhdasta homopolyesteriä: polybutyleenifuranoaatti (PBF) ja polybutyleenibifuranoaatti (PBBf) sekä sarja kopolyestereitä (PBF_xBf_y) (9), jotka sisälsivät näitä kahta monomeeria eri suhteissa. Tutkimuksessa vertailtiin kopolyestereiden ja homopolyestereiden ominaisuuksia ja saatiin selville, että PBF:n ja PBBf:n suhteelliset määrät vaikuttivat kopolyestereiden ominaisuuksiin. Kopolyestereillä havaittiin suurempi kyky suodattaa UV-säteilyä, kun kopolyesterin pääkomponenttina käytettiin enemmän BFDCA:ta ja vähemmän FDCA:ta. Tällöin kopolyesterin molekyyliarakenteesta suhteellisesti suurempi osa oli konjugoitu. Molekyylin konjugoituneet osat luovat paremman suojan UV-säteilyä vastaan kuin ei-konjugoituneet osat. Valmistetuilla kopolyestereillä oli erittäin alhaiset permeabiliteetit happea vastaan. Pienempi kaasupermeabiliteetti esimerkiksi pakkausmateriaaleissa pidentää pakattujen tuotteiden hyllyikää ja mahdollistaa ohuempien ja kevyempien pakkausmateriaalien käytön.¹⁵ Kuvassa 4 on esitetty (PBF_xBf_y)-kopolyesterin (9) valmistus dimetyyli-2,5-furaanidikarboksylaattista (6) ja dimetyyli-2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksylaattista (7) 1,4-butanediolin ja katalyyttinä toimivan tetrabutyyliititanaatin läsnä ollessa.

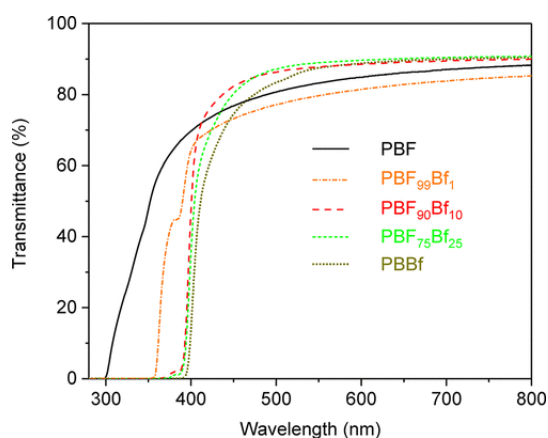


Kuva 4. (PBF_xBF_y)-kopolyesterin (**9**) valmistus dimetyyli-2,5-furaanidikarboksyylaattista (**6**) ja dimetyyli-2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksyylaattista (**7**)

Valmistetut polyesterit olivat läpinäkyviä, kuten moniin sovelluksiin on edullista, mutta niillä oli vaalean keltainen väri, joka syntyi synteessin polykondensaatiovaiheessa BFDCA:n ollessa läsnä. Väri ei hävinnyt myöskään synteessin seuraavissa vaiheissa vaan lopputuote oli vaalean keltainen. PBF sen sijaan oli väritöntä polykondensaatiovaiheen lopussa ja sulapuristuksenkin jälkeen se säilyi lähes värittömänä. Konjugaation määrä monomeereissa sekä siten niiden valon absorbointikyky vaikutti reaktiossa syntyvien sivutuotteiden väreihin. BFDCA:stä suurempi osa on konjugoituneessa muodossa verrattuna FDCA:han, joten sillä on korkeampi kyky absorboida valoa. BFDCA:n havaittiin muodostavan voimakkaamman värisiä sivutuotteita korkeissa lämpötiloissa sen paremman valon absorbointikyvyn vuoksi. Synteessissä käytetyn titaanikatalyytin tiedetään myös aiheuttavan värjäytymistä.¹⁵

UV-vis – absorptiokäyrät mitattiin homopolyestereiltä ja muutamilta kopolyestereiltä, joista oli valmistettu noin 0,15 mm paksut sulapuristetut filmit. Kopolyestereillä havaittiin hyvät UV-säteilyn absorptio-ominaisuudet jopa 400 nm asti. Hyvä kyky absorboida UV-säteilyä johtui PBBf:n sisältämästä bifuraanirakenteesta, kun taas PBF ei absorboinut UV-säteilyä merkittävästi aallonpituusalueella 300–400 nm. PBF on UV-säteilyn absorptio-ominaisuuksiltaan verrattavissa PET-polymeeriin, jota käytetään monissa sovelluksissa hyvän läpinäkyvyytensä vuoksi, mutta joka ei myöskään absorboi UV-säteilyä yli 300 nm aallonpituudella. Usein materiaalit, joilla on korkea UV-säteilyn absorbointikyky, eivät

päästä myöskään näkyvää valoa lävitseen. Tässä tutkimuksessa valmistetut kopolyesterit kuitenkin absorboivat hyvin UV-säteilyä ja silti päästivät lävitseen näkyvän valon. Esimerkiksi PBF₉₀Bf₁₀ päästi läpi jopa 82 % näkyvästä valosta aallonpituudella 450 nm suojaten kuitenkin UV-säteilyltä lähes täysin noin 390 nm asti. Kopolyestereitä tutkittiin myös termogravimetrisen analyysin avulla, jossa selvisi, että valmistetut homopolyesterit ja kopolyesterit olivat termisesti stabiileja, mikä mahdollistaa niiden prosessoimisen samalla tavalla kuin PET ja muut tunnetut fossiilipohjaiset polymeerit. Kuvassa 5 on esitetty UV-säteilyn ja näkyvän valon läpäisykyky valmistetuista filmeistä. Kuvaajista voidaan havaita, että UV-säteilyn absorbointikyky kasvaa, kun PBBf:n ja täten konjugaation määrä kasvaa.¹⁵

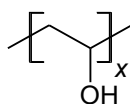


Kuva 5. UV-vis-läpäisykäyrät sulapuristetuista filmeistä homopolyestereille ja kopolyestereille

4. BIOPOHJAISET UV-SUOJAAVAT TÄYTEAINEET

Useimmat nykyään käytetyt polymeerit eivät pysty suojaamaan koko UV-säteilyn aallonpituusjakaumalta. Koska suurin osa polymeereistä päästää UV-säteilyn lävitseen, vaikuttaa se lopulta materiaalien ja tuotteiden haluttuihin ominaisuuksiin. Biopohjaisia UV-suojaavia polymeerejä voidaan saada aikaan käyttämällä erilaisia biopohjaisia polymeerejä ja lisäämällä niihin jokin täyteaine, joka absorboi UV-säteilyä. Yleisimmin käytettyjä täyteaineita ovat epäorgaaniset nanopartikkelit, kuten sinkkioksidi (ZnO) ja titaanidioksidi (TiO₂). Näillä on pitkä käyttöikä, mutta ne ovat kuitenkin haitallisia ihmisen terveydelle ja voivat suurilla konsentraatioilla vaikuttaa valmistetun filmin läpinäkyvyyteen. Sinkkioksidi ja titaanidioksidi voivat myös aiheuttaa materiaalin rappeutumista valon vaikutuksesta.^{18,19}

Eräs yleisesti käytetty polymeeri, johon voidaan lisätä monia erilaisia täyteaineita, on polyvinyylialkoholi (PVA) (**10**). PVA on synteettinen polymeeri, joka on kasvattanut suosiotaan viime vuosien aikana biohajoavuutensa ja myrkyttömyytensä ansiosta. PVA on kestävä ja sietää pH:n vaihtelua. PVA on myös läpinäkyvää, mikä on eduksi moniin sovelluksiin kuten pakkausmateriaaleihin. Toisaalta PVA päästää lävitseen näkyvän valon lisäksi myös UV-säteilyn, mikä rajoittaa sen käyttömahdollisuuksia. PVA:n mekaanisia ominaisuuksia voidaan kuitenkin parantaa lisäämällä siihen täyteaineita.³ Kuvassa 6 on esitetty polyvinyylialkoholin kemiallinen rakenne.



10

Kuva 6. Polyvinyylialkoholi (PVA) (**10**)

4.1. Selluloosananokideyhdisteet

Funktionaalisten täyteaineiden lisääminen orgaaniseen ja läpinäkyvään polymeeriin voi parantaa materiaalin ominaisuuksia. Materiaalille voidaan esimerkiksi luoda kyky absorboida tiettyjä valon aallonpituuksia. Nanokokoinen selluloosa on nimensä mukaisesti nanokokoinen selluloosasta valmistettu osa ja se voidaan jakaa kahteen luokkaan

valmistustavan ja koon perusteella: selluloosananofibrillit (CNF) ja selluloosananokiteet (CNC). Pitkiä selluloosananofibrillejä (CNF) voidaan saada aikaan luonnollisesti tai kemiallisesti hajotetusta selluloosakuidusta. Lyhyitä ja sauvamaisia selluloosananokiteitä (CNC) valmistetaan happohydrolyysillä selluloosan amorfisista osista, jolloin amorfiset osat poistuvat ja kiteiset osat jäävät ehjiksi.¹⁹ CNC koostuu suuren molekyylipainon omaavasta sellobioosista, jota stabiloivat useat vetysidokset. Sellobioosi on kahdesta glukoosiosasta koostuva disakkaridinen hiilihydraatti, joka esiintyy selluloosan toistuvassa yksikössä.²⁰ Nanoselluloosalla on monia hyödyllisiä ominaisuuksia eri sovelluksiin, se on esimerkiksi kevyttä, biohajoavaa, ja sillä on suuri ominaispinta-ala.^{18,19} Nanoselluloosaa voi yhdistää esimerkiksi biohajoavaan, mutta synteettiseen polyvinyylialkoholiin (PVA) tai biopohjaiseen ligniiniin.^{3,19}

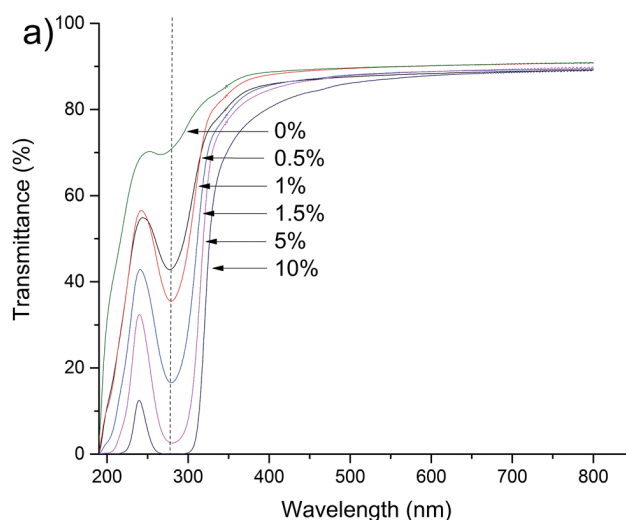
4.1.1. PABA-nanoselluloosa ja polyvinyylialkoholi

Eräässä tutkimuksessa tutkittiin CNC:n ja PVA:n muodostaman kompleksin UV-säteilyltä suojaavia ominaisuuksia eri CNC:n konsentraatioilla. Nanoselluloosa yhdistettiin ei-myrkyllisen *p*-aminobentsoehapon (PABA) kanssa, jolla tiedettiin olevan UV-säteilyltä suojaavia vaikutuksia. PABA:n absorptiomaksimi on UVB-alueella eli noin 290–320 nm. Tutkimuksessa käytettävä PABA-nanoselluloosa (PABA-CNC) valmistettiin selluloosasta, joka hapetettiin ensin ja yhdistettiin sitten PABA:n natriumsuolan kanssa, jolloin saatiin PABA-selluloosaa. PABA-selluloosa hajotettiin vielä mekaanisesti, jolloin saatiin nanokokoista PABA-nanoselluloosaa.¹⁹

PABA-CNC:n ja CNC:n vesiliuosten absorptiota vertailtiin toisiinsa PABA:n eri konsentraatioilla (0,1–0,5 %). Mittausten perusteella CNC päästi lävitseen yli 80 % säteilystä jopa lyhyillä säteilyn aallonpituuksilla (240 nm). PABA-CNC sen sijaan päästi lävitseen sitä vähemmän säteilyä, mitä enemmän PABA:ta oli tutkitussa liuoksessa. Esimerkiksi 0,1 % PABA-konsentraatiolla liuos absorboi voimakkaasti 340 nm asti. Tulosten perusteella PABA loi nanoselluloosalle voimakkaan UV-säteilyn absorbointikyvyn.¹⁹

PABA-CNC:n käyttökelpoisuutta polymeerien UV-suojaavana täyteaineena tutkittiin lisäämällä eri konsentraatioita (0,5–10 %) PABA-CNC:tä PVA-matriisiin ja mittaamalla

valmistettujen filmien absorptiota UV-vis-mittauksilla. Filmit valmistettiin liuotinpuristuksella ja niiden annettiin kuivua ennen mittauksia. Valmistetut filmit olivat läpinäkyviä ja näkyvän valon aallonpituusalueella lisätyn PABA-CNC:n määrällä ei ollut juurikaan merkitystä filmin läpinäkyvyyteen. Läpäisykyvyssä havaittiin jyrkkä lasku UVA-alueella ja pienin läpäisy oli 280 nm kohdalla, jossa PVA läpäisi 70 % säteilystä ja PABA-CNC:tä sisältävät PVA-filmit läpäisivät 0–43 % säteilystä riippuen PABA-CNC:n konsentraatiosta. Mittausten perusteella PABA-CNC loi PVA:lle hyvän UV-suojaavan vaikutuksen etenkin UVB- ja UVA-alueille. Tämän lisäksi PVA:n mekaaniset ominaisuudet, eivät kärsineet PABA-CNC:n lisäyksestä, vaan jopa paranivat hieman. Kuvassa 7 on esitetty PVA:n ja PVA/PABA-CNC:n transmittanssikuvaajat.¹⁹



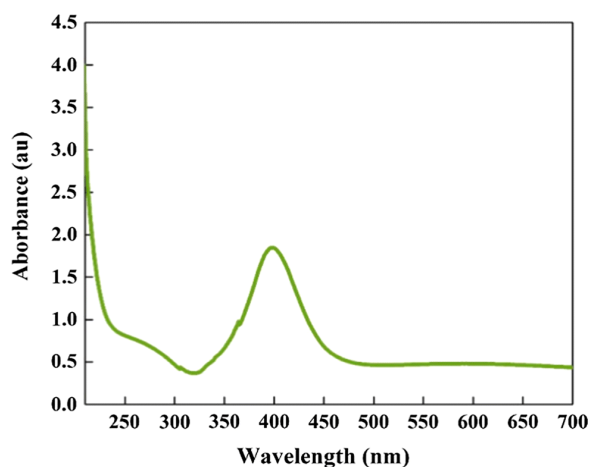
Kuva 7. Läpäisykyky PVA:lle ja PVA/PABA-CNC:lle

4.1.2. AgNPs-nanoselluloosa ja polyvinyylialkoholi

Eräessä tutkimuksessa valmistettiin täyteaine PVA-matriisiin CNF:stä ja plasmonisesta hopeasta koostuvista nanopartikkeleista. Hopeananopartikkelit valmistettiin hopeanitraattiliuoksesta (AgNO_3) ja tuntokasvista (*Mimosa Pudica*) eristetystä mimosiinista. Mimosiinin käyttö synteesissä on ympäristöystävällistä ja reaktiossa ei tarvittu vahvoja kemikaaleja. Lopputuotteena saatiin plasmonista hopeaa (AgNPs). AgNPs:ää ja CNF:ää lisättiin PVA-matriisiin ja tällä peitettiin koeputken pinta kastelemalla koeputki nestemäisessä Ag-PVA-CNF-liuoksessa ja antamalla liuoksen kuivua uunissa. Koeputkia

päällystettiin myös PVA-CNF:llä ja pelkällä PVA:lla, yksi putki jätettiin myös suojaamatta. Valmistetut filmit olivat läpinäkyviä. Koeputkiin lisättiin väriliuosta, joka koostui rodamiini b:stä ja metyyliinisestä ja niitä altistettiin auringonvalolle 20 tunnin ajan. Rodamiini b ja metyyliininen haalistuvat auringonvalon vaikutuksesta. Auringon säteilylle altistamisen lisäksi valmistettua filmiä tutkittiin UV-vis-mittausten avulla.¹⁸

UV-vis-mittausten perusteella CNF-PVA-filmi päästi lävitseen 90 % näkyvästä valosta aallonpituusalueella 400–700 nm, jolloin sen absorptio oli vähäistä. UV-suojaavien ominaisuuksien tiedettiin johtuvan plasmonisesta hopeasta ja nanoselluloosasta, koska CNF-Ag-PVA-filmin absorptiospektristä voitiin havaita niiden karakteristiset absorptiopiikit. Plasmonisen hopean karakteristinen absorptiopiikki oli 400 nm kohdalla noin 1,7 absorptioyksikköä (au). Nanoselluloosan karakteristinen absorptiopiikki oli 285 nm kohdalla noin 0,7 au. Absorbanssi nousi jyrkästi nanoselluloosan karakteristisesta piikistä 200 nm asti UVC-alueelle. Mittausten perusteella CNF-Ag-PVA-filmi absorboi säteilyä hyvin etenkin UVA-alueella. Kuvassa 8 on esitetty CNF-Ag-PVA-filmin absorptiospektri, josta voidaan havaita plasmonisen hopean ja nanoselluloosan karakteristiset absorptiopiikit.¹⁸



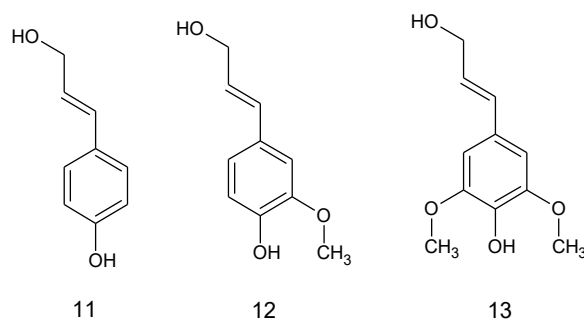
Kuva 8. CNF-Ag-PVA-filmin absorptiospektri

Auringon valolle altistamisen aikana suojaamattomassa koeputkessa ollut väriliuos haalistui täysin mutta eri filmeillä suojatuissa koeputkissa olleet väriliuokset eivät haalistuneet yhtä paljon. Koska filmit olivat läpinäkyviä ja päästivät siis lävitseen näkyvän valon, väriliuosten värien säilymisen täytyi johtua filmien sisältämien nanoselluloosan ja plasmonisen hopean UV-säteilyltä suojaavista vaikutuksista. Puhdas PVA-filmi ei suojannut

koeputkessa ollutta väriliuosta juurikaan, koska sillä ei ole merkittäviä UV-suojaavia ominaisuuksia. Seuraavaksi suurimman UV-suojan antoi PVA-CNF-filmi. Suurimman UV-suojan antoi PVA-CNF, johon oli lisätty plasmonista hopeaa. Plasmoninen hopea yhdessä nanoselluloosan kanssa loi PVA-filmille hyvät UV-suojaavat ominaisuudet ja väriliuokset saatiin suojattua UV-säteilyltä lähes täydellisesti.¹⁸

4.1.3. Nanoselluloosa ja ligniini

Ligniinit ovat monimutkaisia ja haaroittuneita fenolisia biopolymeerejä, jota löytyy lähes kaikkien kasvien soluseinämistä. Suurin osa tuotetusta ligniinistä saadaan paperiteollisuudesta sellun tuotannon sivutuotteena ja sitä voidaan käyttää materiaalina monilla eri aloilla kuten pinnoite- ja muoviteollisuudessa. Ligniinillä ei ole yhtä tiettyä kemiallista rakennetta vaan se koostuu useista propyleenibentseenijohdannaisista, jotka ovat kiinnittyneet toisiinsa kovalenttisilla ja ei-kovalenttisilla sidoksilla muodostaen suuren verkkomaisen rakenteen.²⁰ Kuvassa 9 on esitetty ligniinin kolme monomeeria, jotka ovat *p*-kumaryylialkoholi (**11**), koniferyylialkoholi (**12**) ja sinapyylialkoholi (**13**).²¹



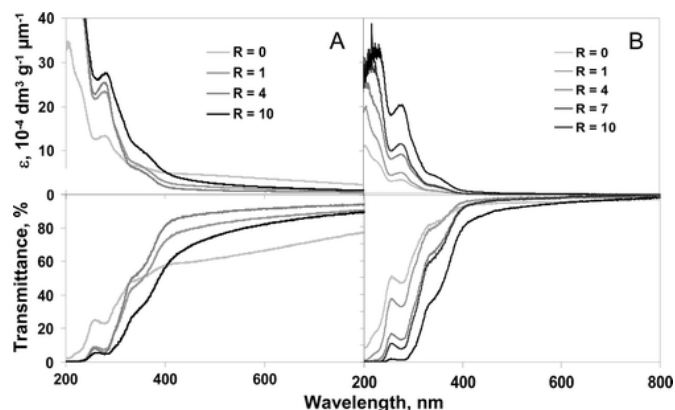
Kuva 9. *p*-kumaryylialkoholin (**11**), koniferyylialkoholin (**12**) ja sinapyylialkoholin (**13**) kemialliset rakenteet

Ligniinistä ja CNC:stä valmistettiin kaksi nanokomposiittia lisäämällä synteettiseen ligniiniliuokseen eri määriä CNC:tä. Toisen valmistuksessa käytettiin dioksaani-vesi-liuosta ja toisen valmistuksessa dimetyylisulfoksidi (DMSO)-vesi-liuosta. Molemmat seokset pysyivät stabiileina eli niihin ei muodostunut saostumia. Seokset kuivattiin kvartsilasien päälle ja läpinäkyviä filmejä analysoitiin UV-vis-spektrofotometrialla. Optimaalisten UV-spektroskooppisten ominaisuuksien saavuttaminen riippui ligniinin ja CNC:n suhteellisista osuuksista valmistetussa filmissä. CNC/ligniini painosuhde (R) vaihteli välillä 1–10.

Filmeille laskettiin absorptiokertoimet $\varepsilon_\lambda(10^{-4}dm^3g^{-1}\mu m^{-1})$ Beer-Lambertin lain avulla, joka on esitetty kaavassa 2.²⁰

$$\varepsilon_\lambda = A_\lambda/dC \quad (2)$$

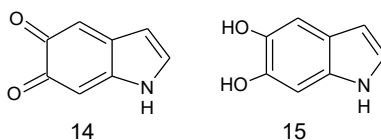
Kaavassa A_λ on absorbanssin arvo korkeimmalla aallonpituudella λ_{max} , d on filmin paksuus (μm) ja C on ligniinin konsentraatio valmistetussa filmissä (gdm^{-3}). Absorptiokerroin on sitä suurempi, mitä enemmän aine absorboi säteilyä. Tutkimuksessa havaittiin, että absorptiokerroin kasvoi molemmilla filmeillä, kun CNC/ligniini painosuhte kasvoi. Suurempi absorptio saavutettiin siis silloin, kun CNC:n suhteellinen osuus filmissä kasvoi. DMSO:lla ja dioksaanilla valmistetut filmit suojasivat molemmat hyvin UV-säteilyltä, mutta eroja näiden kahden välillä alkoi näkyä pidemmillä aallonpituuksilla. Dioksaanilla valmistettu filmi suojasi hieman paremmin UVA-alueella. Esimerkiksi CNC/ligniinin painosuhteella $R=10$, dioksaanilla valmistettu filmi päästi 390 nm aallonpituuden omaavasta säteilystä lävitseen noin 50 % kun taas DMSO:lla valmistettu filmi päästi lävitseen 80 % säteilystä vastaavalla aallonpituudella. DMSO:lla valmistettu filmi päästi kuitenkin lävitseen paremmin näkyvän valon. Film, joka oli valmistettu käyttäen DMSO:a läpäisi noin 85–95 % näkyvästä valosta aallonpituusalueella 400–820 nm riippuen CNC/ligniinin painosuhteesta. Dioksaanin avulla valmistettu filmi läpäisi näkyvää valoa vain 60–85 % eri CNC/ligniinin painosuhteilla. Kuvassa 10 on esitetty absorptiokertoimet ja transmittanssikuvaajat dioksaanin (A) ja DMSO:n (B) avulla valmistetuille filmeille eri CNC/ligniini painosuhteilla.²⁰



Kuva 10. Absorptiokertoimet ja transmittanssit eri CNC/ligniini painosuhteilla dioksaanin (A) ja DMSO:n (B) avulla valmistetuille filmeille

4.2. Synteettinen ja biopohjainen melaniini

Melaniinit ovat biomakromolekyyliä, jotka toimivat eliöiden pigmenttinä eli väriaineena. Niitä esiintyy esimerkiksi eläinten ja ihmisten hiuksissa, ihossa, silmissä ja aivoissa. Luonnolliset melaniinit jaetaan kahteen päätyyppiin niiden värin ja muiden ominaisuuksien perusteella: ruskeamustat eumelaniinit ja keltapunaishetkeäiset feomelaniinit. Melaniinit ovat 5,6-indolikinonista (**14**) ja 5,6-dihydroksi-indolista (**15**) (Kuva 11) koostuvia polymeerejä.^{2,22,23} Eumelaniineilla on tärkeä rooli ihon suojaamisessa auringolta, ja niiden suojausmekanismi perustuu eumelaniinien kykyyn muuttaa UV-säteilyn fotonin energiaa lämmöksi. Eumelaniinien UV-säteilyltä suojaavien vaikutusten takia niiden mahdollista hyödyntämistä polymeerien UV-suojaavina täyteaineina on tutkittu.²²



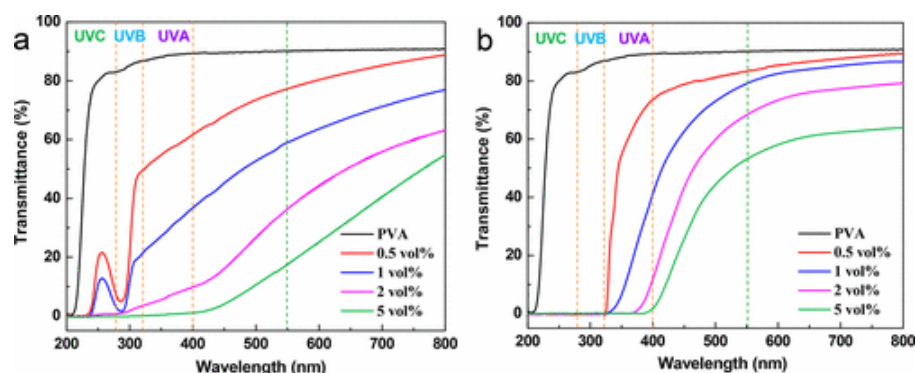
Kuva 11. 5,6-indolikinoni (**14**) ja 5,6-dihydroksi-indoli (**15**)

Eräässä tutkimuksessa eumelaniinia eristettiin mustekalan (seepia) musteesta ja saatu eumelaniini (SE), yhdistettiin PVA-matriisiin, jolloin saatiin UV-säteilyltä suojaava polymeerimateriaali (PVA-SE), joka kuitenkin päästi lävitseen näkyvää valoa. PVA-SE-filmi, jossa oli vain 0,5 % SE:tä esti 100 % UVC-säteilystä ja yli 98,5 % UVB-säteilystä,

mutta vain 30 % UVA-säteilystä. Kun SE-konsentraatiota nostettiin, UV-suoja parani, mutta läpinäkyvyys huononi. Esimerkiksi, kun SE-konsentraatio oli 2 %, filmi suojasi UV-säteilyltä täysin 340 nm asti, mutta läpinäkyvyys huononi merkittävästi.²²

Melaniinia voidaan valmistaa myös keinotekoisesti dopamiinista, joka on eräs keskushermoston välittäjäaineena toimiva hormoni. Dopamiinin annetaan hapettua alkalisessa vesiliuoksessa, jolloin saadaan polydopamiinia (PDA), jolla on samanlaiset kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet kuin luonnollisella melaniinilla. PDA voi kiinnittyä spontaanisti monien orgaanisten ja epäorgaanisten materiaalien pintaan ja näin voidaan muodostaa lujia ja ohuita PDA-filmejä. Eräässä tutkimuksessa PDA yhdistettiin ligniinistä valmistettuun ligniininanopartikkelimateriaaliin, jolla on pienemmän kokonsa ansiosta parempi dispergoituvuus polymeereihin kuin tavallisella ligniinillä. Näin saatiin ligniini-melaniininanopartikkeleita (LMNP), jotka voitiin yhdistää fossiilipohjaiseen, mutta biohajoavaan polymeeriin polybutyleeni-adipaatti-tereftalaattiin (PBAT). Valmistetulla filmillä oli paremmat mekaaniset ominaisuudet, kuin pelkällä PBAT:lla ja merkittävä UV-säteilyltä suojaava vaikutus. Valmistetut filmit pystyivät suojaamaan melkein täydellisesti UVA-säteilyltä ja yli 80 % UVB-säteilyltä, mutta säilyttivät silti hyvän läpinäkyvyyden näkyvän valon aallonpituusalueella.²³

Luonnollista ja synteettistä melaniinia voidaan käyttää myös yhdessä. Eräässä tutkimuksessa yhdistettiin dopamiinia ja melaniinia, joista muodostettiin onttoja (*h*) ja kiinteitä (*s*) dopamiini-melaniini-nanopartikkeleita (Dpa-*h* NPs), (Dpa-*s* NPs), joita yhdistettiin PVA:han. Tutkimuksissa selvisi, että PVA/Dpa-*s* NPs esti melkein koko UV-säteilyn 300 nm asti jopa pienellä Dpa-*s* NPs konsentraatiolla (0,5 %). Kun Dpa-*s* NPs konsentraatiota nostettiin yhteen prosenttiin, UV-suojaus parani, jolloin 88 % UVB:stä ja 67 % UVA:sta saatiin suodatettua, mutta samalla filmin läpinäkyvyys huononi. PVA/Dpa-*h* NPs:illä oli hieman paremmat optiset ominaisuudet eli se suojasi paremmin UV-säteilyltä ja se päästi enemmän näkyvää valoa lävitseen. Kuvassa 12 on esitetty PVA/Dpa-filmien transmittanssikuvaajat.²



Kuva 12. PVA/Dpa-*s*- (a) ja PVA/Dpa-*h*-filmien (b) transmittanssikuvaajat

4.3. Epäorgaaniset UV-absorboijat

Epäorgaanisten UV-absorboijien sinkkioksidin ja titaanidioksidin eräänä potentiaalisena vaihtoehtona voidaan pitää rauta(III)oksidia (Fe_2O_3). Eräissä tutkimuksissa tutkittiin rautaoksidin käyttöä UV-absorboijana aurinkorasvassa ja tuloksia verrattiin tavanomaiseen sinkkioksidia sisältävään tuotteeseen. UV-absorboija valmistettiin lisäämällä rautaoksidia polylaktidiin (PLA), joka on biopohjainen ja biohajoava polyesteri. PLA:lla itsellään ei ole kykyä absorboida UV-säteilyä. Polylaktidiin lisättynä rautaoksidi on edelleen hyvin UV-säteilyltä suojaavaa, mutta muodostuneilla nanopartikkeleilla on korkeampi stabiilisuus polymeerin ansiosta. PLA myös vaalentaa rautaoksidille ominaista tummaa väriä, jolloin lopullisen aurinkovoiteen väri on vaaleampi kuin pelkkää rautaoksidia käytettäessä. Tavanomaisen sinkkioksidia sisältävän aurinkovoiteen suojakerrointa (sun protection factor, SPF) verrattiin aurinkovoiteisiin, joissa UV-absorboijana oli sinkkioksidin sijaan käytetty PLA- Fe_2O_3 . Tutkimuksessa selvisi, että suojakerrointa saatiin nostettua neljästäkymmenestä viiteenkymmeneen vain korvaamalla sinkkioksidi PLA- Fe_2O_3 :lla (5 %). Tutkimuksessa PLA- Fe_2O_3 ei näyttänyt fotokatalyyttisiä aktiivisuutta eikä muuttanut merkittävästi aurinkorasvan viskositeettia tai muita ominaisuuksia.¹⁰

Sinkkioksidin turvallisuudesta ihmiselle kiistellään ja sen myrkyllisyydestä on saatavilla ristiriitaista tietoa eri lähteistä. Erään tutkimuksen mukaan sinkkioksidi on bioyhteensopivaa ja eräs turvallisimmista aurinkorasvoissa käytettävistä UV-absorboijista. Kyseisessä tutkimuksessa tutkittiin sinkkioksidin ja ligniinin muodostaman nanokomposiitin käyttöä aurinkovoiteiden UV-absorboijana. Ligniini valittiin tähän tarkoitukseen, koska sillä on

luonnollinen kyky suojata UV-säteilyltä sen sisältämien fenolisten osien, ketonien ja muiden funktionaalisten ryhmien ansiosta. Lopullinen aurinkovoide koostui ligniinistä johdetusta sinkkioksidi-nanokomposiitista ZnONCs ja kaupallisesti saatavilla olevasta voiteesta, jolla ei ollut itsessään UV-suojaa. ZnONCs-nanokomposiitin UV-säteilyn läpäisykyky mitattiin ja sitä verrattiin ligniinin ja sinkkioksidin vastaaviin tuloksiin. ZnONCs-nanokomposiitin UV-säteilyn läpäisykyky oli noin 10–25 % eli huomattavasti alempi kuin ligniinin (50–65 %) ja sinkkioksidin (35–60 %). Läpäisykykyjen avulla eri komponenteille voitiin laskea suojakertoimet (SPF). ZnONCs:lle saatiin suojakertoimeksi 10, joka on viisinkertaisesti parempi kuin ligniinin (SPF=2) ja yli kaksi kertaa parempi kuin sinkkioksidin (SPF=4). Näiden tulosten perusteella sinkkioksidi-nanokomposiittia voitaisiin soveltaa aurinkosuojana erityisesti tummalle iholle, jolle suositeltu suojakerroin on noin 5–10.²⁴

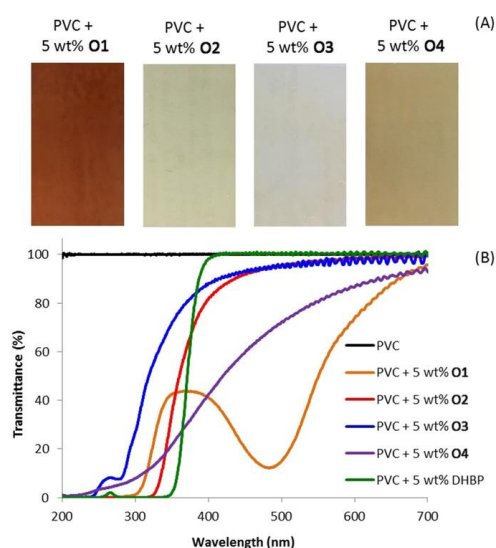
4.4. Ligniini UV-absorboijana

4.4.1. Polyvinyylikloridi ja ligniinioligomeeri

Kappaleessa 4.1.3 esitelty CNC/ligniini-nanokomposiitti esti hyvin UV-säteilyn kulun ja päästi hyvin lävitseen näkyvän valon. CNC:n ja ligniinin välillä havaittiin kuitenkin heikkoja vetysidoksia ja hydrofobisia vuorovaikutuksia, jotka saavat aikaan hylkiviä vuorovaikutuksia. Korkean molekyyli­massan omaava ligniinipolymeeri liukenee huonosti yleisimpiin liuottimiin ja dispergoituu huonosti muihin polymeereihin. Eräässä tutkimuksessa selvitettiin, voisiko ligniinistä valmistaa pienemmän molekyyli­massan omaavia ligniinin kaltaisia oligomeerejä. Toisin kuin polymeeri, oligomeeri on pienempi ja koostuu yleensä vain noin kymmenestä monomeeristä. Ligniinioligomeereillä olisi samat ominaisuudet kuin ligniinillä, mutta parempi dispergoituvuus.

Tutkimuksessa valmistettiin neljä erilaista ligniinioligomeeriä, joista oligomeerit O1-O3 valmistettiin polymerisoimalla dimeeristä ligniiniä guajakolin ja vanillyyli­alkoholin avulla. Oligomeeri O4 valmistettiin depolymeroimalla kraftligniiniä. Kraftligniiniksi kutsutaan sulfaattimenetelmällä eli kraft-prosessilla tuotettua rikki­pitoista ligniiniä. Valmistetuille oligomeereille mitattiin suuret absorptiokertoimet, joten ne pystyivät absorboimaan UV-säteilyä tehokkaasti. Oligomeerit O1-O4 lisättiin fossiilipohjaiseen polyvinyylikloridiin (PVC) ja näistä valmistettiin filmejä, joilla oli samanlaiset UV-absorptio-ominaisuudet kuin

oligomeereilla. Kuvassa 13 esitettyjen oligomeerifilmien transmittanssikuvaajien perusteella oligomeeri O1 suojasi säteilyltä täysin 300 nm asti ja sen transmittanssissa havaittiin suuri lasku 500 nm kohdalla. Tämän suuren laskun takia PVC+O1-filmillä oli tumman ruskea väri. Oligomeerin O2 transmittanssikuvaaja muistutti hyvin paljon vertailukohteena käytetyn kaupallisesti saatavissa olevan synteettisen UV-stabiloijan 2,4-dihydroksibentsofenolin (DHBP) kuvaajaa. DHBP suojasi täysin 345 nm asti ja kuvaaja lähti siitä jyrkkään nousuun sallien kaiken näkyvän valon läpäisyn 400 nm–700 nm alueella. Oligomeerin 2 kuvaajan mukaan se suojasi täysin noin 320 nm asti sallien silti näkyvän valon aallonpituusalueen alussa noin 90 % läpäisyn. Oligomeeri O3 suojasi transmittanssikuvaajan perusteella täysin vain 250 nm asti, josta kuvaaja lähti pienen kynnyksen jälkeen loivaan nousuun. UVA-alueella (320 nm–400 nm) se läpäisi 65–90 % säteilystä. Kuvaajan mukaan oligomeeri O4 suojasi täysin vain säteilyltä, jonka aallonpituus oli noin 200 nm. Pidemmillä aallonpituuksilla kuvaaja nousi loivasti ja esimerkiksi 400 nm kohdalla se läpäisi noin 40 % säteilystä. Näkyvän valon huonon läpäisyn vuoksi PVC+O4-filmi oli väriltään ruskea. Tulosten perusteella ligniinistä johdettuja oligomeerejä ja erityisesti oligomeerejä O2 ja O3 voitaisiin käyttää UV-suojaavana aineena eri polymeereissä ja muoveissa. Kuvassa 13 on esitetty oligomeerien O1-O4 ja vertailukohteena olevan DHBP:n transmittanssikuvaajat sekä oligomeerifilmien värit. Filmin väri on sitä tummempi, mitä vähemmän se läpäisee näkyvää valoa.²⁵



Kuva 13. A) PVC/oligomeerifilmien värit ja B) PVC/oligomeerifilmien sekä PVC/DHBP:n transmittanssikuvaajat

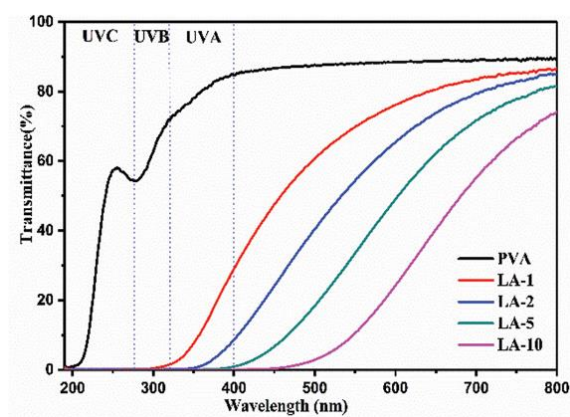
4.4.2. Polyvinyylialkoholi ja bioöljy ligniinistä

Ligniini on yhdessä selluloosan ja hemiselluloosan kanssa yksi yleisimmin käytetyistä biopolymeereistä sen laajan saatavuuden vuoksi. Ligniinistä voidaan valmistaa lukuisia johdannaisia, joita voidaan soveltaa polymeerien täyteaineina niiden ominaisuuksien parantamiseen. Eräässä tutkimuksessa PVA-matriisiin lisättiin ligniinistä valmistettua bioöljyä, jota saatiin emäskatalysoidulla depolymeroinnilla. Tutkimuksessa käytettiin matalan ja korkean molekyylipainon omaavia PVA-matriiseja. Valmistettu bioöljy koostui fenolisia ryhmiä sisältävistä kromoforiryhmistä, joilla on kyky suojata auringon säteilyltä. Kromoforiryhmät myös loivat bioöljylle sille tunnusomaisen ruskean värin. Tutkimuksen mukaan PVA/bioöljyn UVA- ja UVB-suojaus nousi, kun bioöljyn suhteellinen osuus PVA-matriisissa kasvoi. Pienemmillä bioöljyn konsentraatioilla (0,5 ja 1 %) sekä suuren että pienen molekyylipainon filmit suojasivat täysin noin 330 nm asti, mutta 400 nm kohdalla ne päästivät lävitseen noin 60 % säteilystä. Suuren bioöljykonsentraation PVA-filmit suojasivat UV-säteilyltä täysin 350 nm asti ja 400 nm kohdalla läpäisy oli vain 20 %. Suuremman bioöljykonsentraation PVA-filmeissä oli siis parempi UV-suojaa, mutta huonompi läpäisy näkyvän valon alueella verrattuna pienen bioöljykonsentraation PVA-filmeihin. Pienillä bioöljykonsentraatioilla saatiin kuitenkin luotua kohtalainen UV-suojaa, jolloin filmi säilytti samalla läpinäkyvyytensä näkyvän valon aallonpituusalueella. Pienillä bioöljyn pitoisuuksilla myös materiaalin mekaaniset ominaisuudet paranivat huomattavasti, kun taas suurilla pitoisuuksilla ne huononivat. Puhtaan PVA-filmin läpinäkyvyys oli aallonpituusvälillä 250–400 nm noin 60–70 % ja 400 nm eteenpäin noin 80 %.³

4.4.3. Polyvinyylialkoholi ja ligniinisulfaattihappo

Eräässä tutkimuksessa PVA-matriisiin yhdistettiin ligniinisulfaattihappoa (LA). Ligniinisulfaattihappoa saadaan ligniinisulfaatin natriumsuolasta (LS), joka on yleinen sivutuote sulfiittisellun valmistuksessa. LA koostuu hydrofobisista aromaattisista renkaista, fenyylipropaaniyksiköistä sekä hydroksyyli- ja sulfonihapporyhmistä. Hydroksyyli- ja sulfonihapporyhmien avulla LA kykenee muodostamaan tiheän vetysidosten verkon polyvinyylialkoholin kanssa. LA:ta lisättiin 1, 2, 5 ja 10 % PVA-matriisiin ja näiltä filmeiltä mitattiin transmittanssi. Mittausten mukaan UV-suojaus parani, kun LA-konsentraatio

filmissä kasvoi. Kun filmiin lisättiin vain 1 % LA:ta, se suojasi 100 % UVB- ja UVC-säteilyä aallonpituusalueella 320–200 nm ja suurimman osan UVA-säteilyä. Kun LA-konsentraatiota nostettiin 2 % ja 5 %, melkein 100 % myös UVA-alueesta saatiin suojattua. Hyvä UV-suojajohdutus LA:ssa esiintyvistä fenyylipropaanirakenteista ja fenolisista hydroksyyli-ryhmistä. PVA-LA-filmeillä oli huono läpinäkyvyys näkyvän valon aallonpituusalueella ja filmit olivat väriltään hieman ruskeita. Verrattuna puhtaaseen PVA-filmiin PVA-LA:lla oli paremmat mekaaniset ominaisuudet, jotka johtuivat voimakkaammasta vetysidosten verkostosta. Voimakkain vetysidosverkosto saatiin aikaan, kun LA:ta lisättiin PVA-matriisiin 5 %. Kuvassa 14 on esitetty PVA-nanokomposiittifilmin transmittanssi eri LA:n konsentraatioilla.²⁶

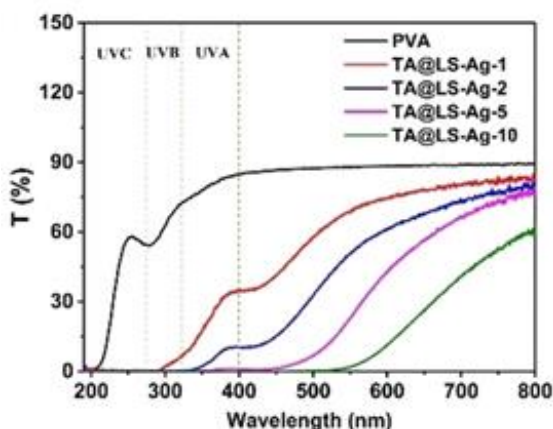


Kuva 14. PVA-LA-filmin transmittanssi eri LA-konsentraatioilla

4.4.4. Polyvinyylialkoholi, ligniinisulfaattihappo ja tanniinihappo

Tanniinihapot ovat kasveissa esiintyviä polymeerisiä fenoliyhdisteitä, joilla on eri tehtäviä kasvin eri osissa. Ne osallistuvat esimerkiksi bakteerien tappamiseen ja kasvunsäätelyyn. Tanniineja esiintyy myös monissa ihmisen ravinnoksi kelpaavissa kasveissa, kuten esimerkiksi teepensaan lehdissä. Eräässä tutkimuksessa valmistettiin UV-absorboiva täyteaine, joka kostui tanniinihaposta, ligniinisulfaatin natriumsuolasta (LS) ja hopeasta (Ag). TA@LS-Ag-nanokomposiitti valmistettiin antamalla TA:n absorboitua LS:n pinnalle puskuriliuoksessa, minkä jälkeen reaktioseokseen lisättiin hopeaioneja. Hopeaionit sitoutuivat nanokomposiittiin mikroaaltoavustetun pelkistysreaktion avulla.²⁷

PVA/TA@LS-Ag-filmin UV-suojaus parani, kun TA@LS-Ag-osuus filmissä kasvoi. Kun TA@LS-Ag-osuus oli 1 %, filmi suojasi koko UVC-alueen. Kun TA@LS-Ag-osuutta kasvatettiin 2 %, filmi suojasi kokonaan sekä UVC- että UVB-alueen ja UVA-alueesta se päästi lävitseen vain 10 %. Kun TA@LS-Ag-osuutta kasvatettiin vielä 5 %, filmi suojasi koko UV-säteilyn aallonpituusjakauman, mutta ei ollut kovinkaan läpinäkyvä näkyvän valon aallonpituusalueella. Hyvä UV-suojaus johtui fenolisten hydroksyyliyhymien suuresta määrästä tanniinihapossa ja ligniinisulfaatin natriumsuolassa. Hopeaa lisättiin filmiin sen antibakteeristen ominaisuuksien vuoksi, jotta valmistettua filmiä voitaisiin käyttää antibakteerisuutta vaativissa sovelluksissa. Filmin mekaaniset ominaisuudet paranivat TA@LS-Ag:n lisäyksen myötä ja saavuttivat parhaat arvonsa, kun TA@LS-Ag:n osuus oli 2 %. Kun TA@LS-Ag:n osuus kasvoi yli 5 %, mekaaniset ominaisuudet huononivat merkittävästi. Kuvassa 15 on esitetty PVA/TA@LS-Ag-filmin transmittanssi eri TA@LS-Ag-konsentraatioilla.²⁷



Kuva 15. PVA/TA@LS-Ag-filmin transmittanssi eri TA@LS-Ag-konsentraatioilla

5. YHTEENVETO

Biopohjaisia materiaaleja voidaan pitää potentiaalisena vaihtoehtona fossiilipohjaisille materiaaleille esimerkiksi muovien raaka-aineena. Esimerkiksi työssä esitelty ligniini on hyvin monikäyttöinen aine ja sitä syntyy runsaasti sellun tuoton sivutuotteena. Selluloosa ja hemiselluloosa ovat erittäin tärkeimpiä biomassalähteitä, joita esiintyy lähes kaikkien kasvien soluseinämissä. Selluloosasta ja hemiselluloosasta voidaan valmistaa kahta tärkeintä furaanijohdosta: furfuraalia ja 5-hydroksimetyylifurfuraalia (HMF), joita voidaan käyttää esimerkiksi polymeerien raaka-aineena.

UV-säteily on hyvin korkeaenergistä säteilyä, joka voi vaikuttaa materiaalien molekyyliarakenteisiin. UV-säteily voi heikentää materiaalien molekyyliarakennetta saaden aikaan sekä kemiallisia että fysikaalisia muutoksia. Fotodissosiaatiossa molekyyliä koossapitävät voimat muuttuvat hylkiviksi ja molekyyli hajoaa kahdeksi fragmentiksi, jotka ovat usein radikaaleja. Fotoisomerisaatiossa molekyyli vaihtaa muotoaan eri isomeerien välillä UV-säteilyn antaman energian vaikutuksesta.

UV-suojaa polymeereille luodaan yleensä erilaisilla täyteaineilla, kuten tässä työssä esitellyillä selluloosananokiteilla, epäorgaanisilla UV-absorboijilla, melaniinilla tai ligniinillä. Näistä täyteaineista voidaan valmistaa lukuisia erilaisia johdannaisia, joita on mahdollista soveltaa UV-suojana monille erilaisille polymeereille. Jotkin polymeerit voivat suojata UV-säteilyltä myös ilman erillisiä UV-absorboijia, kuten esimerkiksi tässä työssä esitellyistä 2,5-furaanidikarboksyylimuokista ja 2,2'-bifuraani-5,5'-dikarboksyylimuokista valmistetut kopolymeerit (PBF_xBf_y). UV-suojavia materiaaleja tutkittaessa yksi tärkeimmistä polymeereille halutuista ominaisuuksista on näkyvän valon läpäisy, joka on ensisijaisesti haluttua moniin sovelluksiin. Materiaalille täytyisi siis saada mahdollisimman pieni läpäisy UV-aallonpituusalueella ja samaan aikaan mahdollisimman suuri läpäisy näkyvän valon aallonpituusalueella. Läpinäkyvyyden ja UV-suojan yhteensovittaminen on hankalaa, koska näkyvän valon aallonpituusalue alkaa heti UV-säteilyn aallonpituuksien loputtua noin 400 nm kohdalla. Lisäksi polymeeriin mahdollisesti lisättävät täyteaineet eivät saa vaikuttaa heikentävästi polymeerin mekaanisiin ominaisuuksiin, kuten esimerkiksi lujuuteen ja kaasupermeabiliteettiin.

6. KIRJALLISUUSVIITTEET

1. Lyu, Y., Gu, X., & Mao, Y. (2020). Green composite of instant coffee and poly(vinyl alcohol): An excellent transparent UV-shielding material with superior thermal-oxidative stability. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(18), 8640–8648. doi:10.1021/acs.iecr.0c00413
2. Wang, Y., Su, J., Li, T., Ma, P., Bai, H., Xie, Y., Dong, W. (2017). A novel UV-shielding and transparent polymer film: When bioinspired dopamine-melanin hollow nanoparticles join polymers. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(41), 36281–36289. doi:10.1021/acsami.7b08763
3. Morales, A., Andrés, M. Á, Labidi, J., & Gullón, P. (2019). UV-vis protective poly(vinyl alcohol)/bio-oil innovative films. *Industrial Crops and Products*, 131, 28–292. doi:10.1016/j.indcrop.2019.01.071
4. Olson, E., Li, Y., Lin, F., Miller, A., Liu, F., Tsyrenova, A., Jiang, S. (2019). Thin biobased transparent UV-blocking coating enabled by nanoparticle self-assembly. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(27), 24552–24559. doi:10.1021/acsami.9b05383
5. Srinivasan, R. (1986). Ablation of polymers and biological tissue by ultraviolet lasers. *Science (Washington, DC, United States)*, 234(4776), 559. doi:10.1126/science.3764428
6. Ilmasto-opas. *Halogenoidut hiilivedyt*, <https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/ilmio/-/artikkeli/08b056f8-7d77-4e27-a3a3-be1191728261/halogenoidut-hiilivedyt.html> (haettu 7.4.2021)
7. McKenzie, R., Connor, B., & Bodeker, G. (1999). Increased summertime UV radiation in new zealand in response to ozone loss. *Science*, 285(5434), 1709–1711. doi:10.1126/science.285.5434.1709
8. Duodecim Terveyskirjasto. *Ultravioletisäteily (UV) ja sen vaikutus ihoon*, https://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p_artikkeli=dlk00682 (haettu 7.4.2021)
9. Britannica. *Photoprotection*, <https://www.britannica.com/science/photochemical-reaction/Photosensitization#ref277512> (haettu 7.4.2021)

10. Cardillo, D., Sencadas, V., Devers, T., Monirul Islam, M., Tehei, M., Rosenfeld, A., Konstantinov, K. (2021). Attenuation of UV absorption by poly(lactic acid)-iron oxide nanocomposite particles and their potential application in sunscreens. *Chemical Engineering Journal*, 405 doi:10.1016/j.cej.2020.126843
11. Kaur, M., & Santhiya, D. (2021). UV-shielding antimicrobial zein films blended with essential oils for active food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(7) doi:10.1002/app.49832
12. American Flexible Products. *How UV Rays Can Harm Your Materials*, <https://americanflexible.com/uv-can-harm-materials/> (haettu 28.1.2021)
13. Britannica. *Photoisomerization*, <https://www.britannica.com/science/photochemical-reaction/Photoisomerization> (haettu 7.4.2021)
14. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, Organic Chemistry, second edition, Oxford University Press., Inc New York, 2012
15. Kainulainen, T. P., Hukka, T. I., Özeren, H. D., Sirviö, J. A., Hedenqvist, M. S., & Heiskanen, J. P. (2020). Utilizing furfural-based bifuran diester as monomer and comonomer for high-performance bioplastics: Properties of poly(butylene furanoate), poly(butylene bifuranoate), and their copolyesters. *Biomacromolecules*, 21(2), 743–752. doi:10.1021/acs.biomac.9b01447
16. Dedes G, Karnaouri A, Topakas E. Novel Routes in Transformation of Lignocellulosic Biomass to Furan Platform Chemicals: From Pretreatment to Enzyme Catalysis. *Catalysts*. 2020; 10(7):743. <https://doi.org/10.3390/catal10070743>
17. Kainulainen, T. P., Sirviö, J. A., Sethi, J., Hukka, T. I., & Heiskanen, J. P. (2018). UV-blocking synthetic biopolymer from biomass-based bifuran diester and ethylene glycol. *Macromolecules*, 51(5), 1822–1829. doi:10.1021/acs.macromol.7b02457
18. Thomas, J., Periakaruppan, P., Thomas, V., Raj, A., Thomas, T., Jose, J., Balasubramanian, J. (2020). Plasmon based cellulose nano Fibril–PVA film for effective ultra violet radiation blocking. *Journal of Cluster Science*, 31(5), 1147–1154. doi:10.1007/s10876-019-01722-5
19. Sirviö, J. A., Visanko, M., Heiskanen, J. P., & Liimatainen, H. (2016). UV-absorbing cellulose nanocrystals as functional reinforcing fillers in polymer nanocomposite films. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(17), 6368–6375. doi:10.1039/c6ta00900j

20. Hambardzumyan, A., Foulon, L., Chabbert, B., & Aguié-Béghin, V. (2012). Natural organic UV-absorbent coatings based on cellulose and lignin: Designed effects on spectroscopic properties. *Biomacromolecules*, 13(12), 4081–4088. doi:10.1021/bm301373b
21. Storaenso. *Ligniini*, <https://www.storaenso.com/fi-fi/products/lignin> (haettu 7.4.2021)
22. Wang, Y., Li, T., Ma, P., Bai, H., Xie, Y., Chen, M., & Dong, W. (2016). Simultaneous enhancements of UV-shielding properties and photostability of poly(vinyl alcohol) via incorporation of sepia eumelanin. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(4), 2252–2258. doi:10.1021/acssuschemeng.5b01734
23. Xing, Q., Buono, P., Ruch, D., Dubois, P., Wu, L., & Wang, W. (2019). Biodegradable UV-blocking films through core-shell lignin-melanin nanoparticles in poly(butylene adipate- co-terephthalate). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(4), 4147–4157. doi:10.1021/acssuschemeng.8b05755
24. Kaur, R., Thakur, N. S., Chandna, S., & Bhaumik, J. (2020). Development of agri-biomass based lignin derived zinc oxide nanocomposites as promising UV protectant-cum-antimicrobial agents. *Journal of Materials Chemistry B*, 8(2), 260–269. doi:10.1039/c9tb01569h
25. Lim, J., Sana, B., Krishnan, R., Seayad, J., Ghadessy, F. J., Jana, S., & Ramalingam, B. (2018). Laccase-catalyzed synthesis of low-molecular-weight lignin-like oligomers and their application as UV-blocking materials. *Chemistry - an Asian Journal*, 13(3), 284–291. doi:10.1002/asia.201701573
26. Zhang, X., Liu, W., Yang, D., & Qiu, X. (2019). Biomimetic supertough and strong biodegradable polymeric materials with improved thermal properties and excellent UV-blocking performance. *Advanced Functional Materials*, 29(4) doi:10.1002/adfm.201806912
27. Zhang, X., Liu, W., Sun, D., Huang, J., Qiu, X., Li, Z., & Wu, X. (2020). Very strong, super-tough, antibacterial, and biodegradable polymeric materials with excellent UV-blocking performance. *ChemSusChem*, 13(18), 4974–4984. doi:10.1002/cssc.202001075

